

INORGANIC UNIFORM MICROSOSPHERE AND ITS MANUFACTURE**Publication number:** JP5023565**Publication date:** 1993-02-02**Inventor:** IPPONMATSU MASAMICHI; NISHIGAKI MASASHI;
HIRANO HIKARI; TSURUYA TAKESHI**Applicant:** OSAKA GAS CO LTD; LIQUID GAS KK**Classification:****- international:** B01F3/08; B01F5/04; B01F5/10; B01J2/08; B01J4/04;
C03C4/00; B01F5/00; B01F3/08; B01F5/00; B01F5/04;
B01J2/02; B01J4/00; C03C4/00; (IPC1-7): B01J2/06;
B01J2/20**- european:** B01F3/08C1; B01F5/04C13; B01F5/04C14C2;
B01F5/10B; B01J2/08; B01J4/04; C03C4/00B**Application number:** JP19910180752 19910722**Priority number(s):** JP19910180752 19910722**Also published as:**

EP0528201 (A:

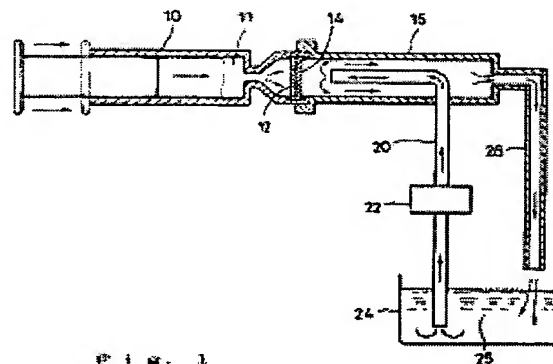
US5376347 (A

EP0528201 (A:

EP0528201 (B:

Report a data error here**Abstract of JP5023565**

PURPOSE: To manufacture an inorganic microsphere consisting of a particle with small diameter by injecting an aqueous solution containing particle material into an organic solvent through a polymer membrane with a hydrophobic surface having through holes of almost uniform diameter which run through in a thickness direction. **CONSTITUTION:** The resin membrane surface of polycarbonate or polyester is made hydrophobic as a polymer membrane 12. These resins have through holes, with almost uniform hole diameter penetrating in a thickness direction, which are obtained by irradiating with a particle beam such as a neutron beam and etching a defective part generated subsequently, using an aqueous alkali solution. Next, an aqueous solution 11 containing particle material such as sulfate of the copper group element or silicate of the alkali metal, is injected into an organic solvent 25 such as n-hexane or benzene through a polymer membrane 12. Subsequently, an inorganic uniform microsphere consisting of a particle with a diameter of 0.01 to 500µm is produced with high efficiency and also is almost free from granular irregularity.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-23565

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	2/06	2102-4G		
	2/20	2102-4G		

審査請求 未請求 請求項の数13(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-180752

(22)出願日 平成3年(1991)7月22日

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(71)出願人 591158324

株式会社リキッドガス

大阪府大阪市西区京町堀1丁目4番22号

(72)発明者 一本松 正道

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内

(72)発明者 西垣 雅司

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内

(74)代理人 弁理士 蔦田 瑋子 (外2名)

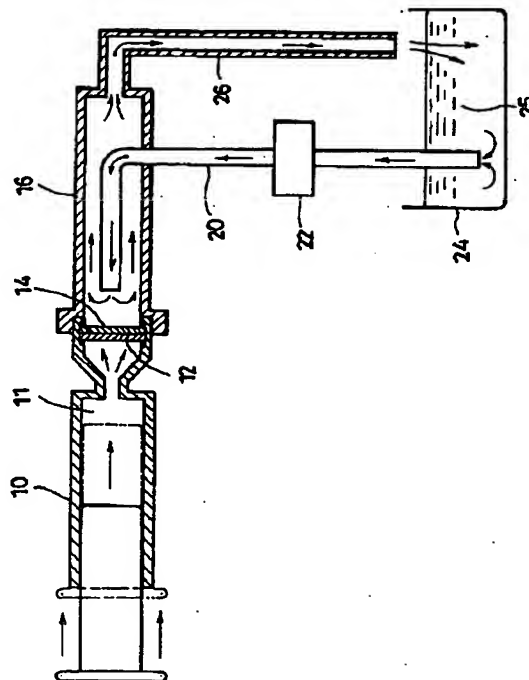
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機質均一微小球体、及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】 粒子原料を含有する水溶液11を、厚み方向に貫通し孔径がほぼ均一である貫通孔を有するとともに疎水性の表面を持つ高分子膜12を介して有機溶媒25中に注入することにより、粒子径0.01~500 μ mの無機質均一微小球体を製造した。

【効果】 本発明の製造方法により無機質均一微小球体の生産性が向上し、この方法により得られた無機質均一微小球体は、その粒子径の不揃いが著しく改善された。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】粒子原料を含有する水溶液を有機溶媒中に注入して、粒子径 0.01～500 μm の無機質均一微小球体を製造する方法であって、

前記水溶液を、厚み方向に貫通し孔径がほぼ均一である貫通孔を有するとともに疎水性の表面を持つ高分子膜を介して有機溶媒中に注入することにより、前記有機溶媒中にほぼ均一な径を有する多数のエマルジョン粒子を形成させ、前記エマルジョン粒子 1 個から無機質均一微小球体 1 個を製造することを特徴とする無機質均一微小球体の製造方法。

【請求項 2】前記高分子膜の膜厚が孔径の 5～2,000 倍の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の無機質均一微小球体の製造方法。

【請求項 3】エマルジョン粒子を含む有機溶媒と、前記エマルジョン粒子を沈殿させることのできるような沈殿剤を含む水溶液とを混合して水不溶性の沈殿物を形成させ、前記沈殿物を乾燥させたのち焼成することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の無機質均一微小球体の製造方法。

【請求項 4】エマルジョン粒子とする水溶液が、塩基性塩の水溶液であることを特徴とする請求項 1～3 に記載の無機質均一微小球体の製造方法。

【請求項 5】前記塩基性塩が、アルカリ金属の珪酸塩であることを特徴とする請求項 4 に記載の無機質均一微小球体の製造方法。

【請求項 6】エマルジョン粒子とする水溶液が粒子原料のゾルであり、前記ゾルを有機溶媒中に注入してゾルのエマルジョン粒子を形成させたのち、重合反応を促進させて前記ゾルのエマルジョン粒子をゲル化することにより、粒子の前駆体である沈殿物を形成させ、前記沈殿物を乾燥させたのち焼成することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の無機質均一微小球体の製造方法。

【請求項 7】粒子原料のゾルが、有機珪素化合物を加水分解して得られたシリカゾルであることを特徴とする請求項 6 に記載の無機質均一微小球体の製造方法。

【請求項 8】水溶性有機高分子化合物を加えたシリカゾルを、厚み方向に貫通し孔径がほぼ均一な貫通孔を有するとともに疎水性の表面を持つ高分子膜を介して有機溶媒中に注入することにより得られたゾルのエマルジョン粒子を、重合反応を促進させてゲル化してシリカゲル微粒子となし、前記シリカゲル微粒子を水洗、乾燥、焼成することにより得られてなることを特徴とする細孔径の均一な無機質均一微小球体。

【請求項 9】水溶性有機高分子化合物を加えたシリカゾルを、厚み方向に貫通し孔径がほぼ均一な貫通孔を有するとともに疎水性の表面を持つ高分子膜を介して有機溶媒中に注入することにより、前記有機溶媒中にゾルのエマルジョン粒子を形成させ、その後、重合反応を促進させて前記ゾルのエマルジョン粒子をゲル化することによ

り、粒子の前駆体であるシリカゲル微粒子を形成させ、のち前記シリカゲル微粒子を水洗、乾燥、焼成することとを特徴とする細孔径の均一な無機質均一微小球体の製造方法。

【請求項 10】中性子線などの粒子線を照射し、その結果生じた欠陥をアルカリ水溶液によりエッチングすることにより、厚み方向に貫通し孔径のほぼ均一な貫通孔を設けた、例えばポリカーボネート、ポリエステルなどからなる樹脂膜の表面を疎水化処理してなる膜、が高分子膜として用いられることを特徴とする請求項 1～7、9 のいずれか 1 項に記載の無機質均一微小球体の製造方法。

【請求項 11】レーザーを照射することにより厚み方向に貫通し孔径のほぼ均一な貫通孔を設けた、例えばポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、フッ素系樹脂などからなる疎水性膜、を高分子膜として用いることを特徴とする請求項 1～7、9 のいずれか 1 項に記載の無機質均一微小球体の製造方法。

【請求項 12】レーザーの波長が 355 nm 以下であることを特徴とする請求項 11 に記載の無機質均一微小球体の製造方法。

【請求項 13】波長 355 nm 以下のレーザーを照射することにより厚み方向に貫通し孔径のほぼ均一な貫通孔を設けた、例えばポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、フッ素系樹脂などからなる疎水性膜、を介して、粒子原料を含有する水溶液を有機溶媒中に注入することにより得られたエマルジョン粒子から製造されてなることを特徴とする無機質均一微小球体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無機質均一微小球体、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】特公昭 54-6251 号や特公昭 57-55454 号に、無機質微小球体の製造方法が示されている。すなわち、無機化合物の水溶液に、有機溶媒を混合して W/O 型エマルジョンとなし、このエマルジョン中に形成するエマルジョン粒子を沈殿させて無機質微小球体を得る方法である。

【0003】しかし、上記した方法によれば、無機質微小球体を、その粒子径をほぼ均一にして製造することが困難であり、得られる無機質微小球体は、その粒子径が不揃いであった。

【0004】そこで、上記の欠点を解決しようと、膜乳化逆ミセル法を用いた無機質微小球体の製造方法が提案された（特願平 2-277507 号）。すなわち、無機化合物の水溶液を、表面が疎水化処理され均一な孔径を有するマイクロ多孔質膜に通して有機溶媒中に圧入する方法である。この方法により、得られる無機質微小球体の粒子径分布はある程度狭くなった。

【0005】しかしながら、この膜乳化逆ミセル法を用いた上記製造方法には、次のような欠点があった。

【0006】①粒子原料を含有する水溶液が、上記マイクロ多孔質膜の内部に入り込んで出てくるまでの間、長さ数cmの細孔の内部を通過することになるので、大きな圧損が生じ、特に粒子径の小さな無機質微小球体を製造する場合や、粘性の大きな原料水溶液を用いる場合には、単位時間当たりの生産量が非常に少なかった。

【0007】②マイクロ多孔質膜に形成した細孔の孔径のバラツキと、表面における開孔周縁部の形状のバラツキにより、粒子径分布の体積標準偏差は、膜乳化逆ミセル法によらない場合に比べて非常に狭くなったとはいえず、平均粒子径の20～50%と、まだまだバラツキが大きく、満足のいくものではなかった。

【0008】③原料水溶液の中に含まれるアルカリにより、マイクロ多孔質膜は、該マイクロ多孔質膜に設けた疎水化膜が剥離するなどのダメージを受けるために、その寿命は数時間～数十時間程度と短かった。

【0009】また、「E. Barringer 他 U trastructure Processing o f Glass Ceramics and Comp osites, John Wiley & Sons New York (1984) 315-333」に示されているようなゾルゲル法を用いた無機質微小球体の製造方法も知られている。すなわち、重合前の粒子原料を含有するゾルを有機溶媒中に注入してゾルのエマルジョン粒子を形成させ、その後、重合反応を促進させて前記ゾルのエマルジョン粒子をゲル化して沈殿させる方法である。

【0010】しかし、この方法においても上記と同様、得られる無機質微小球体の粒子径のバラツキが大きくなるばかりか、使用できる原料水溶液がきわめて限定されるといった問題点があった。

【0011】細孔の孔径の揃った多孔質SiO₂を作る方法としては、次の2つの方法が開示されている。

【0012】1. ホウ珪酸ガラスを分相させたのち、酸可溶成分を溶出除去（酸洗）する方法（特開昭61-40841号公報、U. S patent 4657875号公報参照）。

【0013】2. シリカゾルと水溶性有機高分子とを混合し、重合時に分相させ、のち水洗する方法（特開平3-8729号公報参照）。

【0014】しかしながら、上記の方法には、球状微粒子を製造する方法は開示されていない。

【0015】

【課題を解決するための手段と作用】上記の種々の問題を解決するために、次のような手段を講じた。すなわち、請求項1の製造方法は、粒子原料を含有する水溶液を有機溶媒中に注入して、粒子径0.01～500μmの無機質均一微小球体を製造する方法であって、前記水

溶液を、厚み方向に貫通し孔径がほぼ均一である貫通孔を有するとともに疎水性の表面を持つ高分子膜を介して有機溶媒中に注入することにより、前記有機溶媒中にほぼ均一な径を有する多数のエマルジョン粒子を形成させ、前記エマルジョン粒子1個から無機質均一微小球体1個を製造する方法である。

【0016】請求項2のように、前記高分子膜の膜厚が孔径の5～2,000倍の範囲にあることが好ましい。

【0017】請求項3のように、エマルジョン粒子を含む有機溶媒と、前記エマルジョン粒子を沈殿させることのできるような沈殿剤を含む水溶液とを混合して水不溶性の沈殿物を形成させ、前記沈殿物を乾燥させたのち焼成することに製造することが好適である。

【0018】請求項4のように、エマルジョン粒子とする水溶液が、塩基性塩の水溶液であることが好ましい。

【0019】請求項5のように、前記塩基性塩が、アルカリ金属の珪酸塩であることが好ましい。

【0020】請求項6のように、エマルジョン粒子とする水溶液が粒子原料のゾルであり、前記ゾルを有機溶媒中に注入してゾルのエマルジョン粒子を形成させたのち、重合反応を促進させて前記ゾルのエマルジョン粒子をゲル化することにより、粒子の前駆体である沈殿物を形成させ、前記沈殿物を乾燥させたのち焼成して製造することもできる。

【0021】請求項7のように、粒子原料のゾルが、有機珪素化合物を加水分解して得られたシリカゾルであることが好ましい。

【0022】請求項8の無機質均一微小球体は、水溶性有機高分子化合物を加えたシリカゾルを、厚み方向に貫通し孔径がほぼ均一な貫通孔を有するとともに疎水性の表面を持つ高分子膜を介して有機溶媒中に注入することにより得られたゾルのエマルジョン粒子を、重合反応を促進させてゲル化してシリカゲル微粒子となし、前記シリカゲル微粒子を水洗、乾燥、焼成することにより得られた細孔径の均一なものである。

【0023】請求項9の製造方法は、水溶性有機高分子化合物を加えたシリカゾルを、厚み方向に貫通し孔径がほぼ均一な貫通孔を有するとともに疎水性の表面を持つ高分子膜を介して有機溶媒中に注入することにより、前記有機溶媒中にゾルのエマルジョン粒子を形成させ、その後、重合反応を促進させて前記ゾルのエマルジョン粒子をゲル化することにより、粒子の前駆体であるシリカゲル微粒子を形成し、のち前記シリカゲル微粒子を水洗、乾燥、焼成する細孔径の均一な無機質均一微小球体の製造方法である。

【0024】請求項10のように、中性子線などの粒子線を照射し、その結果生じた欠陥をアルカリ水溶液によりエッチングすることにより、厚み方向に貫通し孔径のほぼ均一な貫通孔を設けた、例えばポリカーボネート、ポリエステルなどからなる樹脂膜の表面を疎水化処理し

てなる膜が高分子膜として用いられることが好適である。

【0025】請求項11のように、レーザーを照射することにより厚み方向に貫通し孔径のほぼ均一な貫通孔を設けた、例えばポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、フッ素系樹脂などからなる疎水性膜を高分子膜として用いることもできる。

【0026】請求項12のように、レーザーの波長が355nm以下であることが好ましい。

【0027】請求項13の無機質均一微小球体は、粒子原料を含有する水溶液を、波長355nm以下のレーザーを照射することにより厚み方向に貫通し孔径のほぼ均一な貫通孔を設けた、例えばポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、フッ素系樹脂などからなる疎水性膜を介して有機溶媒中に注入することにより得られた前記有機溶媒中のエマルジョン粒子より製造されてなるものである。

【0028】粒子原料を含有する水溶液を、厚み方向に貫通し孔径がほぼ均一な貫通孔を持つ高分子膜を介して有機溶媒中に注入することにより、大幅に膜の圧損を減少させることができる。開口部の直径が0.5μmであり、膜厚が15μmの膜を使用した場合を考えると、従来のマイクロ多孔質膜の場合には、細孔の長さは約1cmとなるのに比べ、本発明の高分子膜のそれは、ほぼ膜厚と同一、つまり15μmであり、細孔の密度が同一の場合には、圧損は約600分の1と減少する。このように圧損の制約が小さくなれば、無機質均一微小球体の生産性を向上させることができる。

【0029】本発明で使用する粒子原料を含有する水溶液は、アルカリ金属の珪酸塩、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物並びに銅族元素及び鉄族元素の硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩からなる群れより選ばれた無機化合物の少なくとも1種を含む濃度0.3mol/リットル～飽和の水溶液を使用し得る。

【0030】用いる高分子膜が疎水性を有しているのであれば、あえて疎水化処理する必要はない。例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、テフロン（デュポン社の登録商標）等のフッ素系樹脂などからなる膜を使用した場合、それ自身が疎水性を有しているために疎水化処理が不要である。また、アルカリに侵されないことから、化学的劣化を考慮する必要もなくなる。しかし、疎水性を有していない場合には、表面を疎水化処理する必要がある。

【0031】疎水化処理する手段としては特に限定はなく、ジメチルポリシロキサンやメチルヒドロジェンポリシロキサン等の熱硬化性シリコーンオイル、シリコーンエマルジョン、シリコーンレジン等のシリコーン樹脂、メチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリメチルクロロシラン等のシランカップリング剤、ジヒドロジェンヘキサ

メチルシクロテトラシロキサン、トリヒドロジェンペンタメチルシクロテトラシロキサン等の環状シリコーン化合物、イソプロピルトリスチアロイルチタネートやイソプロピルトリ（N-アミノエチル）チタネート等のチタネート系カップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤、フッ素シリコーンコーティング剤、フッ素系コーティング剤、などで処理する方法が挙げられ、この中には、シロキサンのプラズマ重合による方法も含まれる。

【0032】本発明で使用する有機溶媒として何を使用するかは特に限定はないが、水に対する溶解度が5%以下である有機溶媒を使用することが好ましい。その具体例を以下に列挙する。

【0033】脂肪族炭化水素類；n-ヘキサン、イソヘキサン、n-ヘプタン、イソヘプタン、n-オクテン、イソオクテン、ガソリン、石油エーテル、灯油、ベンジン、ミネラルスピリットなど。

【0034】脂環式炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロノナンなど。

【0035】芳香族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、メシチレン、テトラリン、スチレンなど。

【0036】エーテル類；プロピルエーテル、イソプロピルエーテルなど。

【0037】ハロゲン化炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレンなど。

【0038】エステル類；酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、乳酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチルなど。

【0039】上記有機溶媒は、単独で使用してもよく、2種以上を併用しても構わない。

【0040】上記有機溶媒に界面活性剤を配合する場合、その界面活性剤としては、非イオン系のものであるという以外は特に限定はない。その好ましい具体例を以下に列挙する。

【0041】ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル系のもの；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリスチアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレートなど。

【0042】ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル系のもの；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポ

リオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルなど。

【0043】ポリオキシエチレン脂肪族エステル系のもの；ポリオキシエチレングリコールモノラウレート、ポリオキシエチレングリコールモノステアレート、ポリオキシエチレングリコールステアレート、ポリオキシエチレングリコールモノオレートなど。

【0044】グリセリン脂肪族エステル系のもの；ステアリン酸モノグリセリド、オレイン酸モノグリセリドなど。

【0045】ポリオキシエチレンソルビトール脂肪族エステル系のもの；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビットなど。

【0046】上記界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用しても構わない。界面活性剤の使用量としては、用いる有機溶媒の10重量%程度以下が好ましく、0.1～3重量%程度がさらに好ましい。

【0047】エマルジョン粒子を沈殿させることのできるような沈殿剤を含む水溶液としては、アルカリ土類金属のハロゲン化物、無機酸、有機酸、無機酸のアンモニウム塩、有機酸のアンモニウム塩およびアルカリ金属の炭酸塩からなる群より選ばれた少なくとも1種の水溶液であり、その具体例としては、重炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化カリウム、炭酸水素カリウム等の水溶液が挙げられるが、これによって限定されるものではない。

【0048】上記水溶液は、0.05mol/リットル～飽和濃度で使用することが好ましく、0.1～2.0mol/リットルで使用することがさらに好ましい。

【0049】本発明で使用し得る水溶性有機高分子化合物としては、特に限定はなく、ポリエチレングリコール、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。

【0050】本発明で使用する高分子膜を得るために使用する粒子線としては、中性子線のほか、電子線、アルファ線などが使用し得る。

【0051】中性子線などの粒子線を照射して貫通孔を設けた高分子膜を用いれば、開けられる細孔の孔径の分布が狭くなり（99%以上が±10%以内に入る）、得られる微小球体の粒子径分布も、従来のマイクロ多孔質膜を使用したものに比べ大幅にシャープとなる。

【0052】また、レーザーを照射することにより貫通孔を設けた高分子膜を用いる場合にあっては、中性子線を用いる場合よりも高価ではあるが、孔径分布がさらに

微小球体の粒子径分布も当然一層狭くなる。特に、355nm以下の短い波長のレーザーを用いた場合には、高分子膜表面における開孔周縁部の形状に乱れがないため、上記効果は顕著に現れる（短波長のレーザーを使用した場合、熱的に孔を開けるのではなく、化学結合を切断して孔を開けるため、高分子膜表面における開孔周縁部の形状に乱れが生じない。）。

【0053】レーザーを使用する場合、フィルムの膜厚は孔径の10倍以下であることが望ましい。また、レーザーとしてエキシマレーザーを用い、ステッパー（半導体用縮小露光装置）によりマスク上のパターンを当該高分子膜上に結像させることにより孔を開けることが望ましいが、この方法によらずとも構わない。

【0054】波長355nm以下のレーザーを照射することにより貫通孔を設けた高分子膜を用いて製造された無機質均一微小球体は、粒子径分布の体積標準偏差が平均粒子径の10%以下と極めて狭いものである。

【0055】なお、中性子線を照射したのちアルカリ水溶液によりエッチングして貫通孔を設けたポリカーボネート、ポリエステル製の高分子膜が、ゼネラル・エレクトリック社より市販されており（販売；野村マイクロサイエンス（株）、商品名；ニューロポアーフィルター）、本発明における高分子膜として使用し得る。これらのうち、耐薬品性に優れているポリエステル膜を使用することが望ましい。

【0056】有機溶媒中に形成した多数のエマルジョン粒子を微小球体に至らしめる方法としては、上述したように、エマルジョン粒子を含む有機溶媒に沈殿剤を加えて粒子の前駆体である沈殿剤を形成し、この沈殿剤を焼成して粒子を得る方法と、重合前の粒子原料を含むゾルを有機溶媒中でゾルのエマルジョン粒子としたのち、重合反応を促進させて前記ゾルのエマルジョン粒子をゲル化して沈殿させ、この沈殿物を乾燥して、焼成する方法とがある。後者の方法は、前者の方法に比べ、得られた無機質均一微小球体は不純物を含みにくく、細孔の孔径のコントロールが容易となる、といったメリットがあり、このようにして得られた球体は、例えば液体クロマトグラフィー用の充填剤などの用途に適している。例えば、水ガラス-NH₄CO₃系の場合は、通常0.3%以上のNaが残留するのに対し、上記ゾルゲル法によれば純度99.99%のSiO₂微小球体を製造することができる。

【0057】なお、重合反応を促進させる方法としては、加熱する方法、重合促進剤を添加する方法、光を照射する方法などがある。

【0058】水溶性有機高分子化合物を加えたシリカゾルを用いて無機質均一微小球体を製造する方法により、前記無機質均一微小球体における細孔の孔径をさらに容易にコントロールでき、細孔の孔径がほぼ均一な多孔質SiO₂球状微粒子からなる無機質均一微小球体を得る

ことができる。

【0059】本発明により製造された無機質均一微小球体は、既に述べた液体クロマトグラフィー用充填剤のほか、ガスクロマトグラフィー用の充填剤、液晶用スペーサ、レーザードップラー流速計用シーディング粒子などの可視化用トレーサー粒子として使用することができる。

【0060】また、除放射性無機質マイクロカプセル壁材として芳香剤、染料、殺菌剤、殺虫剤、虫獣類の忌避剤、ビタミン剤、食品、栄養剤、医薬品、消臭剤、接着剤、液晶などを包含し、多くの分野に幅広く利用できる。

【0061】体質顔料として化粧料、塗料、プラスチック、インキ、及びフィルム等の付着防止剤等の分野にも利用できる。

【0062】顔料、染料などの着色物質を包含させて均一な着色微小球体とすることも可能であるために、化粧料、インキ、プラスチックの添加剤として優れた効果がある。磁気テープ並びに触媒としても優れた性能が期待される。

【0063】

【発明の効果】本発明の無機質均一微小球体の製造方法により、粒子径の小さい無機質微小球体を製造する場合や、粘性の大きな原料水溶液を用いる場合でも生産性が低下するような心配はない。

【0064】本発明の製造方法により得られてなる無機質均一微小球体は、粒子径の不揃いが著しく改善されてなるものであり、粒子径分布が極めて狭い。

【0065】ポリイミド等の疎水性高分子膜を介して製造する場合には、例えば水溶液にアルカリが含まれていても、従来のように膜がダメージを受けるといった心配はなく、膜の寿命の長期化を図ることができる。また、使用できる原料水溶液が限定されることもない。

【0066】さらに、粒子原料を含有する水溶液に、水溶性の有機高分子化合物を加えることにより、得られる無機質均一微小球体における細孔の孔径をコントロールすることができる。

【0067】

【実施例】本発明をより一層明らかにするため、以下に実施例を挙げて説明する。

【0068】実施例1

中性子線を照射し、その結果生じた欠陥をアルカリ水溶液によりエッチングすることにより、厚み方向に貫通する孔径のほぼ均一な貫通孔を多数設けた薄膜（商品名；ニューロポアフィルター、ゼネラル・エレクトリック社製）を、110℃で24時間乾燥し、その後、室温でトリエチルクロロシランの10重量％トルエン溶液に浸してシランカップリング処理することにより、前記薄膜の表面を疎水化処理した。疎水化処理された薄膜の孔径は0.20μm、膜厚は15μmであった。

【0069】上記薄膜を高分子膜として、図1に示すような乳化装置に装着し、珪酸ナトリウム4％水溶液を、ポリオキシエチレン（20）ソルビタントリオレート20g／リットルのヘキサン溶液800mlの中にシリンジポンプを用いて圧入した。圧入時の条件は、圧入量毎分1g／cm²、温度25℃であった。これにより、溶液中に多数のエマルジョン粒子が形成した。

【0070】ここで、図1に示した装置を簡単に説明する。符号10は、定量シリンジポンプ部である。この定量シリンジポンプ部10の先端部に高分子膜12が装着されている。符号14は、前記高分子膜12を支持するための支持網である。符号16は、筒状の反応容器であって、前記定量シリンジポンプ部10と連結するものである。符号20は、送入口管であって、定量ポンプ22により有機溶媒ビーカー24中の有機溶媒25を前記反応容器16の中に供給することができる。しかるに、粒子原料を含有する水溶液11を、前記定量シリンジポンプ部10により、定量的に反応容器16内の有機溶媒25に注入することができる。多数のエマルジョン粒子が形成した反応容器16内の有機溶媒は、送出管26により再度有機溶媒ビーカー24に戻されることになる。

【0071】多数のエマルジョン粒子が形成した溶液を、予め溶解しておいた1.5mol／リットルの重炭酸アンモニウム溶液1リットルに加えると、次第に水不溶性の沈殿物が形成しだした。その後、2時間放置し、濾過分離し、水洗、メタノール洗浄後、110℃で24時間乾燥した。こうしてシリカ微小球体を得た。

【0072】得られたシリカ微小球体の平均粒子径は1.2μm、体積基準の標準偏差は0.2μmであった。

【0073】またこの膜は30時間以上の使用に耐えた。

【0074】比較例1

孔径1.05μmのCaO-B₂O₃-SiO₂-Na₂O-MgO系の円筒型ガラス質マイクロ多孔膜を図2に示す乳化装置に装着した以外は、実施例1と同じ条件にしてシリカ微小球体を製造した。

【0075】なお、図2における各々の符号は以下のことを示す。すなわち、31は円筒型ガラス質マイクロ多孔膜、32はモジュール、33はポンプ、34は圧力計、35は油相ライン、36は水相ライン、37は油相タンク、38は水相タンク、39は加圧用タンク、40は圧力ゲージである。

【0076】得られたシリカ微小球体の平均粒子径は3.8μm、体積標準偏差は0.8μmであった。

【0077】また、Naを約0.5％含み、細孔の孔径は200オングストロームを中心に幅広く分布していた。

【0078】比較例2

孔径が0.4μmの円筒型ガラス質マイクロ多孔膜を使用

したという以外は比較例 1 と同じ条件にして、シリカ微小球体を製造した。

【0079】得られたシリカ微小球体の平均粒径は 1.2 μm 、体積標準偏差は 0.4 μm であった。

【0080】また、この時の乳化速度は、単位面積当たり実施例 1 の約 20 分の 1 であり、圧損は約 100 倍であった。

【0081】実施例 2

膜厚 10 μm のポリイミドフィルムに、KrF エキシマレーザー（波長 251 nm）を照射して、孔径 1.10 μm の孔をあけた。このフィルムを高分子膜として用い、図 1 に示したような乳化装置に装着して微小球体を製造した。

【0082】有機溶媒として、ポリオキシエチレン（20）ソルビタントリオレートのヘキサン溶液（20 g/リットル）を用いた。

【0083】水溶液としては、水 10 モルに対し、テトラエトキシシラン 1.0 モル、メタノール 2.2 モル、ジメチルホルムアミド 1.0 モル、アンモニア 4×10^{-4} モルを加えたものを用いた。

【0084】5℃で乳化を行ったのち、溶液を 30 時間リフラックスして、有機溶媒中に形成したゾルのエマルジョン粒子をゲル化して沈殿させた。沈殿物を乾燥したのち、800℃で焼成して粒子粒の均一なシリカ微小球体を得た。

【0085】得られたシリカ微小球体の平均粒子径は

3.10 μm 、体積基準の標準偏差は 0.10 μ 以下であった。また、細孔の孔径は 60～300 オングストロームの範囲に広く分布していた。

【0086】また、この膜は 300 時間以上の使用に耐えた。

【0087】実施例 3

実施例 2 で使用した水溶液中に、水溶性有機高分子であるポリエチレングリコール 0.1 モルを加えたという以外は、実施例 2 と同じ条件にして、シリカ微小球体を製造した。

【0088】得られたシリカ微小球体の平均粒径は 3.02 μ 、標準偏差は 0.10 μ 以下であった。形成した細孔の孔径は、450 オングストロームを中心に、狭い範囲で分布していた。

【0089】また、ポリエチレングリコールの濃度を変化させることにより、細孔の孔径をコントロールすることができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例を実施するに際し使用する製造装置の概略説明図である。

【図 2】比較例を実施するに際し使用する製造装置の概略説明図である。

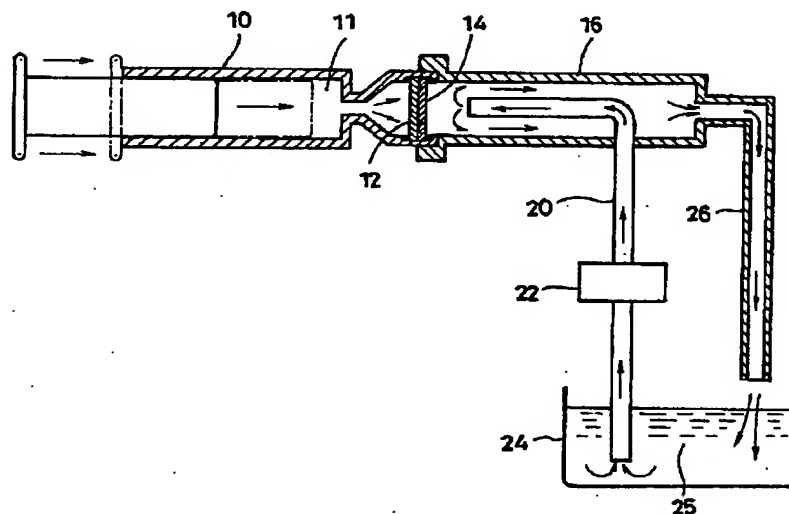
【符号の説明】

11……粒子原料を含む水溶液

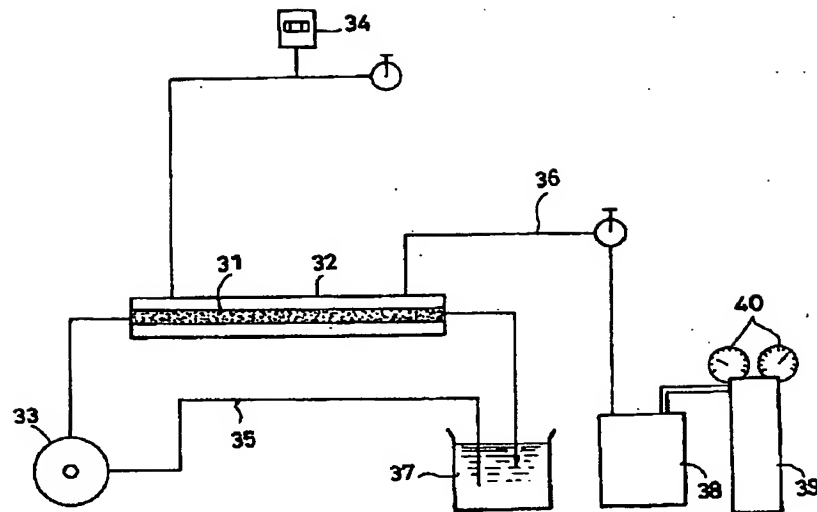
12……高分子膜

25……有機溶媒

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 平野 光
 大阪府中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪
 瓦斯株式会社内

(72)発明者 鶴谷 毅
 大阪府西区京町堀 1 丁目 4 番 22 号 株式会
 社リキッドガス内